

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-350920

(P 2 0 0 0 - 3 5 0 9 2 0 A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| B01D 53/50 | | B01D 53/34 | 124 Z 4D002 |
| 53/81 | | C01F 11/18 | D 4G076 |
| 53/34 | ZAB | B01D 53/34 | ZAB |
| C01F 11/18 | | | |

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平11-162091

(22) 出願日 平成11年6月9日 (1999. 6. 9)

(71) 出願人 390008442

丸尾カルシウム株式会社
兵庫県明石市魚住町西岡1455番地

(72) 発明者 高橋 洋一

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カルシウム株式会社内

(72) 発明者 玉井 貞治

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カルシウム株式会社内

(74) 代理人 100076820

弁理士 伊丹 健次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排煙脱硫用炭酸カルシウム及びこれを用いた脱硫方法

(57) 【要約】

【課題】 少量でかつ高効率に排ガス中の硫黄酸化物を除去できるとともに、タンク、配管などの目詰まりを起こしにくく、作業性が良好である排煙脱硫用炭酸カルシウムを提供する。

【解決手段】 下記 (a) 及び (b) を満足することを特徴とする排煙脱硫用炭酸カルシウム。

(a) $0.005 \leq d_{x1} \leq 0.2$

(b) $S_{w1} \geq 20$

但し、

d_{x1} : 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

S_{w1} : 窒素吸着法による B E T 比表面積 (m^2 / g)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式(a)及び(b)を満足することを特徴とする排煙脱硫用炭酸カルシウム。

$$(a) \quad 0.005 \leq d \times 1 \leq 0.2$$

$$(b) \quad Sw1 \geq 20$$

但し、

$d \times 1$: 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

$Sw1$: 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2 / g)

【請求項2】 更に、下記の式(c)を満足する請求項1記載の排煙脱硫用炭酸カルシウム。

$$(c) \quad 0.3 \leq \alpha \leq 8$$

但し、

α : 理学製示差熱天秤TAS-100により測定した200~500℃の熱減量(%)

【請求項3】 更に、下記の式(d)を満足する請求項1又は2記載の排煙脱硫用炭酸カルシウム。

$$(d) \quad 1.0 \leq \gamma \leq 8.0$$

但し、

γ : JISK5101-1991 20.1 顔料測定方法測定の前置法による見かけ比容 (ml / g)

【請求項4】 炭酸カルシウムの粒子成長を抑制する添加剤を、水酸化カルシウムの水性懸濁液(石灰乳)または一次炭酸化石灰乳に添加して炭酸化することによって得られる請求項1~3のいずれか1項に記載の排煙脱硫用炭酸カルシウム。

【請求項5】 炭酸化により得られた炭酸カルシウムスラリーを湿式粉碎することにより得られる請求項1~4のいずれか1項に記載の排煙脱硫用炭酸カルシウム。

【請求項6】 被処理ガス中の SO_2 を SO_3 に酸化した後、請求項1~5のいずれか1項に記載の排煙脱硫用炭酸カルシウムを前記被処理ガスと接触させることを特徴とする排煙脱硫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排煙脱硫用炭酸カルシウム及びこれを用いた脱硫方法に関し、更に詳しくは、少量でかつ高効率に排ガス中の硫黄酸化物を除去できるとともに、タンク、配管などの目詰まりを起こしにくく、作業性が良好である排煙脱硫用炭酸カルシウム及びこれを用いた脱硫方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ゴミ焼却所や火力発電所などより排出される排ガス中には硫黄酸化物が多く含まれており、大気汚染の原因となるため厳しく規制されている。これら排ガス中の硫黄酸化物を除去する方法として、一般的には、石灰スラリーで排ガスを洗浄して硫黄酸化物を除去し、生成した亜硫酸カルシウムを酸化して石膏として回収する、所謂石灰-石膏法が行われている。この方法は、脱硫用石灰が安価であること、また副生する石膏が

セメント添加剤、石膏ボード素材などに需要が多いこと、などの利点があり、広く利用されている。

【0003】使用される石灰としては、水中での溶解性が高く、反応性が良いことから、主として工業用消石灰が用いられている。炭酸カルシウムについては、水中での溶解性が低く、硫黄酸化物との反応効率が悪いため、十分な硫黄酸化物の除去効果を得るためには大量に使用する必要があり、そのため安価な重質炭酸カルシウムを除いてはほとんど使用されていないのが現状である。しかし、炭酸カルシウムは水酸化カルシウムに比べ、安全性が高く、取り扱いが容易であるという利点があり、少量でかつ高効率に排ガス中の硫黄酸化物を除去できる炭酸カルシウムの開発が望まれている。

【0004】一方、ボイラーから排出される硫黄酸化物等を除去する装置も開発されている(特開平8-141360、特開平10-118446)。即ち、従来の乾式・半乾式あるいは湿式の脱硫装置は、燃焼させながら吸収塔内で被処理ガスと吸収剤を含むスラリー状の吸収液(または水を噴霧しながら)とを接触させて、被処理ガス中の硫黄酸化物を吸収液に吸収させて脱硫処理するものである。吸収剤としては、 CaO 、 $Ca(OH)_2$ 等のCa含有のアルカリ性物質が使用されるが、脱硫率が低く、また、副生成物の石膏がスラリーとして得られるため、脱水・乾燥等の工程が必要となり、ランニングコストが高くなるという問題がある。

【0005】他の方法として、 NH_3 ガスを注入することにより SO_2 ガスの中和を図り、酸性硫酸(NH_4HSO_4)として脱硫する方法があるが、酸性硫酸が排ガス装置内で固化してしまったり、水溶性硫酸の固化方法に手間がかかる等の問題がある。更に、過剰のアンモニアが大気中に放出されるため、回収等が必要でコストアップとなる欠点がある。

【0006】上記した特開平8-141360、特開平10-118446では、ボイラーから排出される硫黄酸化物は SO_2 であるが、 SO_2 が吸収剤に吸収し難いため、脱硫装置の前に酸化することにより SO_3 とし吸収剤である炭酸カルシウムに吸着除去させる方法が記載されており、今後、環境対策及び石膏としてのリサイクルや、コスト面を考えた場合有効な手段である。即ち、 SO_2 を SO_3 に酸化することによって、炭酸カルシウムでも硫黄酸化物を容易に吸着し、得られた石膏は脱水等の複雑な工程を得ることがないので、ランニング経費が安くすることができる利点がある。

【0007】しかしながら、この方法においても、吸着剤として用いる炭酸カルシウムは、吸着性(反応効率)が悪い、タンクや配管などで目詰まりを起こしやすい、等の問題がある。特に炭酸カルシウムは、生石灰、消石灰に比べると吸着性が悪いため、酸化した SO_3 が硫酸となって、配管に穴をあける虞れがあるという問題を含んでいる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題に鑑み、吸着性が良好で、少量でかつ高効率に排ガス中の硫黄酸化物を除去でき、またタンクや配管などの目詰まりを起こしたり、配管に穴をあける等の問題を起こしにくく、作業性が良好である排煙脱硫用の炭酸カルシウムを提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意研究を重ねた結果、特定の炭酸カルシウム、即ち、一次粒子径が十分に小さく、かつ高比表面積である炭酸カルシウムを用いることにより、高効率の硫黄酸化物除去効果が得られ、上記課題が解決されることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】即ち、本発明の第一は、下記の式 (a) 及び (b) を満足することを特徴とする排煙脱硫用炭酸カルシウムを内容とする (請求項 1)。

$$(a) \quad 0.005 \leq d \times 1 \leq 0.2$$

$$(b) \quad S_{w1} \geq 20$$

但し、

$d \times 1$: 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

S_{w1} : 窒素吸着法による BET 比表面積 (m^2 / g)

【0011】好ましくは、更に、下記の式 (c) を満足する排煙脱硫用炭酸カルシウムである (請求項 2)。

$$(c) \quad 0.3 \leq \alpha \leq 8$$

但し、

α : 理学示差熱分析機 TAS-100 により測定した 200~500℃ の熱減量 (%)

【0012】好ましくは、更に、下記の式 (d) を満足する排煙脱硫用炭酸カルシウムである (請求項 3)。

$$(d) \quad 0.3 \leq \gamma \leq 8$$

但し、

γ : JISK5101-1991 20.1 顔料測定方法測定の方法による静置法による見かけ比容 (ml / g)

【0013】好ましくは、炭酸カルシウムの粒子成長を抑制する添加剤を、水酸化カルシウムの水性懸濁液 (石灰乳) または一次炭酸石灰乳において添加することによって得られる排煙脱硫用炭酸カルシウムである (請求項 4)。

【0014】好ましくは、炭酸化により得られた炭酸カルシウムスラリーを湿式粉碎することにより得られる排煙脱硫用炭酸カルシウムである (請求項 5)。

【0015】本発明の第二は、被処理ガス中の SO_2 を SO_3 に酸化した後、上記排煙脱硫用炭酸カルシウムと接触させることを特徴とする排煙脱硫方法を内容とするものである (請求項 6)。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の排煙脱硫用炭酸カルシウムは、一般的な炭酸カルシウムに比べ一次粒子径が小さ

く、高い比表面積を持つことを特徴とする。即ち、一次粒子径 $d \times 1$ が式 $0.005 \leq d \times 1 \leq 0.2$ を満たすとともに、BET 比表面積 S_{w1} が式 $S_{w1} \geq 20$ を満たすことを特徴とする。

【0017】一般に、排ガス中の硫黄酸化物の除去効果は、除去剤との反応面積に比例する。そのため、本発明による排煙脱硫用炭酸カルシウムは、高効率に硫黄酸化物を除去するために、一般的な炭酸カルシウムに比べ、一次粒子径が小さく、かつ比表面積が高いことが要求される。一次粒子径が小さくかつ比表面積が大きい炭酸カルシウムを使用することにより、硫黄酸化物との接触面積が増加し、それだけ吸着効果が高くなり、高効率の脱硫効果を上げることができる。

【0018】そのため、炭酸カルシウムの一次粒子径 $d \times 1$ は上記した如く、 $0.005 \leq d \times 1 \leq 0.2 \mu m$ である必要があり、好ましくは $0.008 \leq d \times 1 \leq 0.15 \mu m$ 、より好ましくは $0.01 \leq d \times 1 \leq 0.1 \mu m$ である。一次粒子径が $0.005 \mu m$ 未満の場合は、粒子同士の凝集力が強すぎ、排ガス中の硫黄酸化物が粒子内部まで入り込めず、十分な排煙脱硫効果が得られず、また一次粒子径が $0.2 \mu m$ を超える場合は、排ガス中の硫黄酸化物との接触面積が少なくなるため、十分な排煙脱硫効果が得られない。

【0019】炭酸カルシウムの BET 比表面積 S_{w1} は、上記した如く、 $S_{w1} \geq 20 m^2 / g$ である必要があり、好ましくは $S_{w1} \geq 25 m^2 / g$ 、より好ましくは $S_{w1} \geq 30 m^2 / g$ である。 $20 m^2 / g$ 未満の場合は、排ガス中の硫黄酸化物との接触面積が少なく十分な排煙脱硫効果が得られない。また、BET 比表面積は硫黄酸化物との反応性の点からはいくら大きくても良く、従って、特に上限は制限されないが、BET 比表面積が大きくなる程製造コストが上昇するため、炭酸カルシウムの製造コストや、排ガスの吸着効率とコストとのバランス等から $100 m^2 / g$ 程度が適当である。

【0020】 α は、炭酸カルシウムの活性に関する指標であり、炭酸カルシウムが表面処理剤により表面処理されていない場合は大きい方が活性であり、表面処理されている場合は小さい方が活性であると考えられる。該炭酸カルシウムの表面処理については、炭酸カルシウムと硫黄酸化物との反応においては、処理量が多いほど反応が進みにくくなり、副生物である石膏が効率よく得られないため、なるべく少ない処理量であることが好ましい。一方、炭酸カルシウムは一次粒子が細くなればなる程凝集性が大きくなるため、一次粒子の細かい炭酸カルシウムは、例えば有機系の界面活性剤で表面処理を行うことによって分散性を改善しているのが実情である。即ち、炭酸カルシウムの分散性を上げようとするれば表面処理剤の量を多くする必要があるが、硫黄酸化物の除去及び副生成物の有効利用を考えると、表面処理剤の量を少なくする必要がある。

10

20

30

40

50

【0021】上記反応性と分散性とをバランス良く備えさせるために、 $0.3 \leq \alpha \leq 8\%$ であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \leq \alpha \leq 6\%$ 、更に好ましくは $0.7 \leq \alpha \leq 4\%$ である。

【0022】 α が0.3未満の場合は、炭酸カルシウムの分散性が低下し、酸性ガスの除去効率が低下する場合がある。一方、 α が8%を越える場合は、硫黄酸化物との反応性が低下するため好ましくなく、また副生成物の石膏に表面処理剤が残存するため、副生成物として使用する用途が限定され、例えば、最も汎用的に使用される石膏ボードに使用する場合、水に対する親和性が悪くなり、使用できなくなる場合がある。

【0023】本発明の排煙脱硫用炭酸カルシウムは無処理でも差し支えないが、炭酸カルシウムを製造するに当たって、粉末凝集の緩衝剤として表面処理剤を使用しない場合は、2次凝集が大きく、ざらざらの粉末となつて配管内に詰まったり、酸性ガスの吸着を阻害することがあるので表面処理を施すことが好ましい。

【0024】表面処理剤としては、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、脂環族カルボン酸、樹脂酸及びそれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などが挙げられる。具体的にはカプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラギン酸、などの飽和脂肪酸；オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リシノール酸などの不飽和脂肪酸；ナフテン酸などの脂環族カルボン酸；アビエチン酸、ピマル酸、パラストリン酸、ネオアビエチン酸などの樹脂酸が挙げられる。また、これらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩としてはAg、Al、Ba、Ca、Cu、Fe、Mg、Mn、Pb、Sn、Sr、Zn等の金属石鹸が挙げられる。これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0025】また、ビニル基を有するモノマーの重合物及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム、及びアミンによる部分もしくは完全中和物が挙げられる。具体的には、例えば、単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の α 、 β 不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の α 、 β 不飽和ジカルボン酸；(メタ)アクリル酸メチル、エチル、プロピル、イソブチル、2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシ基を有する(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のシクロヘキシル基を有する(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の α 、 β モノエチレン性不飽和ヒドロキシエステル；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート；酢酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン、ビニルトルエン等のビ

ニル系芳香族類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル；マレイン酸モノメチル、イタコン酸ジブチル等の不飽和ジカルボン酸エステル；メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；ブタジエン、イソブテン、エチレン、プロピレン、 n -ブテン、 n -ペンテン、シクロブテン等の共役ジエン、鎖状オレフィン、環状オレフィン等が挙げられる。

【0026】他の種類の界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸等のアルキルエーテル硫酸；ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸等のアルキルエーテル燐酸；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸等のアルキルアリールエーテル硫酸；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸等のアルキルアリールエーテル燐酸；ポリオキシアルキル硫酸エステル等のアルキル硫酸エステル；ポリオキシアルキル燐酸エステル等のアルキル燐酸エステル；ポリオキシアルキルフェニル硫酸エステル等のアルキルアリール硫酸エステル；ポリオキシアルキルフェニル燐酸エステル等のアルキルアリール燐酸エステル；脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル等のアルキルアミド硫酸エステル；ポリオキシエチレンアルキルスルホン酸等のアルキルスルホン酸；アルキルベンゼンスルホン酸；アルキルナフタレンスルホン酸；スルホコハク酸；ジアルキルスルホコハク酸エステル等のスルホコハク酸エステル； α -オレフィンスルホン酸； N -アシルスルホン酸；アルキルエーテルカルボン酸、アシル化ペプチド、脂肪族アミン、脂肪族第4級アミン、芳香族4級アンモニウム、ベタイン、アミノカルボン酸、イミダゾリン誘導体、アルキルエーテル、アルキルアリールエーテル、アルキルエステル、アルキルアミン、ソルビタン誘導体、多環フェニルエーテル、脂肪酸エステル、フルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等で表面処理することも可能である。

【0027】上記表面処理剤のなかで、特に牛脂、豚脂、植物油脂に由来する脂肪酸系のアルカリ金属塩が、壁面への付着性など作業性の点で好ましい。

【0028】一般に、粉体を脱硫剤として使用する場合は、タンク、配管などで目詰まりを起こしやすいという問題があり、また、酸性ガスと接触している一定の時間は粉体は流動層内に滞留している必要がある。これらの問題を解決するには、粉体にある程度の流動性を持たせることが望ましく、そのためには、粉体は適度に二次凝集を起こしている方が好ましい。かかる観点から、本発明の炭酸カルシウムの見かけ比容 γ は、好ましくは $1.0 \leq \gamma \leq 8.0 \text{ ml/g}$ 、より好ましくは $1.5 \leq \gamma \leq 7.0 \text{ ml/g}$ 、更に好ましくは $2.0 \leq \gamma \leq 6.0 \text{ ml/g}$ である。見かけ比容が 1.0 ml/g 未満の場合は、凝集が強いため脱硫効率が落ちるため好ましくな

く、また 8 ml/g を越える場合は、酸性ガスの流量が制限され、滞留時間が保てず、また流動層内に滞留できずに飛散するため、好ましくない場合がある。また、副生成物として得られる石膏と炭酸カルシウムの混合物を電気集塵機で回収することが困難な場合がある。

【0029】炭酸カルシウムは、石灰石を原料として粉碎、分級により所望の粒度とする重質炭酸カルシウムと、石灰石を一旦焼成し生石灰とし、それを水和により調整した消石灰の水スラリー中に炭酸ガスを導通して製造する沈降製炭酸カルシウム、炭酸塩溶液とカルシウム塩溶液を反応させて製造する溶液法炭酸カルシウムがある。本発明における炭酸カルシウムは、その製法には特に制限はないが、一次粒子径が微細でコントロールが容易な沈降製炭酸カルシウムが好ましい。

【0030】本発明における炭酸カルシウムを安定して製造するためには、炭酸カルシウムの粒子成長を抑制する添加剤、すなわち Ca キレート化剤、リン含有化合物、硫酸系化合物などを石灰乳または一次炭酸化石灰乳に添加し炭酸化を行うことが好ましい。該添加剤は、より好ましくは、石灰乳に添加される。該添加剤により炭酸化カルシウムの結晶成長を抑えることによって、より微細な炭酸カルシウムを得ることができ、排ガス中の硫黄酸化物除去効率を上げることが可能である。

【0031】リン含有化合物としては、オルト又は縮合リン酸、リン酸及びこれらの Na 塩、K 塩、NH₄ 塩等の炭酸カルシウム無機分散剤と反応するものであればよく、具体的にはオルトリン酸、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸水素アンモニウム等のオルトリン酸及びその塩、ヘキサメタリン酸、ピロリン酸、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸アンモニウム等が挙げられる。

【0032】Ca キレート化剤としては、Ca イオンとキレート化するものであればよく、例えば、クエン酸、シュウ酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸とそのアルカリ塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩；グルコン酸、酒石酸等のポリヒドロキシカルボン酸とそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩；イミノジ酢酸、エチレンジアミン 4 酢酸、ニトリロトリ酢酸等のアミノカルボン酸とそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及びアンモニウム塩；グルタミン酸、アスパラギン酸等のアミノ酸とその金属塩、アルカリ土類金属塩、及びアンモニウム塩；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸アシル等のケトン類が挙げられる。

【0033】硫酸系化合物としては、硫酸及び硫酸の Na、K 等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、Mg、Ca 等のアルカリ土類金属塩、Al、Zn、Fe 等の遷移金属塩等が含まれる。

【0034】上記リン含有化合物、Ca キレート化剤、硫酸系化合物は、1 種又は 2 種以上を併用することができるが、特に酸性ガスを吸着した石膏の取り扱いが容易である点で硫酸系化合物が好ましい。その使用量は、通常、炭酸カルシウム 100 重量部に対して 0.01～5 重量部であり、好ましくは 0.05～4 重量部、より好ましくは 0.2～3 重量部である。0.01 重量部未満では所望の比表面積の炭酸カルシウムが得られない場合があり、そのため、十分な脱硫効果が得られない場合がある。一方、5 重量部を越えると粒子径の小さいものは得られるが、二次凝集が大きくなりそのため、十分な脱硫効果が得られなくなる場合がある。

【0035】炭酸化により得られた炭酸カルシウムスラリーは、湿式粉碎することが好ましい。湿式粉碎は、例えば強力な剪断分散機、超音波分散等により行われる。また、炭酸カルシウムの表面処理後に、水洗によるアルカリ除去を行いながら脱水、洗浄を繰り返すことにより分散する方法もある。強力な剪断分散機とは、コロイドミル、ホモジナイザー、ホモゲナイザー、媒体ミル等の分散機が挙げられる。炭酸カルシウムの水スラリー濃度は、好ましくは 5 重量%以上、より好ましくは 10 重量%以上の固形分がよい。

【0036】また、本発明による炭酸カルシウムは、常法によって脱水乾燥することが可能であるが、好ましくは、脱水率が 40%以上、より好ましくは 50%以上に脱水し、ミクロンドライヤーの如き気流乾燥機で、解砕と乾燥を同時に行うことが好ましい。また、炭酸カルシウムの流動性を調整するために、さらに細かく解砕することも可能であり、また必要に応じて造粒機を用いて造粒してあってもよい。造粒方法としては、表面処理された炭酸カルシウム脱水ケーキを造粒機で造粒した後乾燥する方法または、無処理炭酸カルシウムをプレスで脱水後、表面処理剤で表面処理を行ってスラリー化した後造粒する方法が可能である。造粒機は、押出造粒、転動造粒、攪拌造粒等の他、スプレー乾燥による造粒も可能である。造粒し、粒径を制御することによって、酸性ガスを吸着するための滞留時間を調整することが可能である。

【0037】本発明の排煙脱硫用炭酸カルシウムを用いて排ガスを脱硫する方法に関しては、湿式と乾式に特に拘らないが、排ガス中の SO₂ を SO₃ に酸化することが好ましい。SO₂ を SO₃ にすることによって、上記炭酸カルシウムと容易に反応して石膏をつくることが可能となり、副生成物の石膏が亜硫酸石膏でなく石膏となるため、副生成物のリサイクル性が容易となる。

【0038】排ガスに含まれる SO₂ の SO₃ への酸化は、排ガスに空気を送り込むことにより容易に行うことができるが、更に酸化触媒を加えることによって排ガス中の SO₂ の含有率を上げることが好ましい。この時の温度は高い方が好ましいが、あまり高くすると硫酸が発

生し、装置を損傷するので、300～400℃程度が好ましい。本発明の排煙脱硫用炭酸カルシウムはガスの吸着性が優れているため、容易にSO₂を吸着することができる。

【0039】排煙脱硫用炭酸カルシウムの添加時期は、SO₂の酸化前又は酸化後のどちらでもかまわないが、温度が概ね700℃以下になる酸化前に添加することが好ましく、SO₂はSO₃に酸化されると瞬時に上記排煙脱硫用炭酸カルシウムに吸着される。このため、硫酸ガスが装置を損傷することなく排ガスの処理が可能である。温度が700℃以上になると、排煙脱硫用炭酸カルシウムの分解が起こり、CaOとなってしまうので、上記排ガスの吸着効果が十分に発揮されない場合がある。

【0040】排ガスを吸着した炭酸カルシウムと石膏の複合体は、電気集塵機サイクロン等で回収され、SO₂として残ったガスは従来用いられている生石灰、消石灰による脱硫法で回収することが可能である。

【0041】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。なお、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

実施例 1

下記の方法により排煙脱硫用炭酸カルシウムaを調製した。比重1.060、温度10℃に調整した水酸化カルシウムスラリーに、濃度25%の炭酸ガスを水酸化カルシウム1kgあたり30リットル/分で導通し炭酸化を行い、pH7になった時点で炭酸化を終了し、炭酸カルシウムスラリーを得た。この炭酸カルシウムスラリーに、濃度10重量%になるよう70℃の湯で溶解した調整したステアリン酸ナトリウム水溶液を炭酸カルシウムに対しステアリン酸ナトリウムの純分として3重量%添加し、1時間攪拌を行った。その後、常法に従い脱水、乾燥、粉碎を行い、表面処理炭酸カルシウム粉末aを得た。この炭酸カルシウム粉末aの粉体物性を表1に示す。

【0042】実施例 2

下記の方法により排煙脱硫用炭酸カルシウムbを調製した。比重1.040、温度8℃に調整した水酸化カルシウムスラリーを用いる以外は実施例1と同様の操作を行い、表面処理炭酸カルシウム粉末bを得た。この炭酸カルシウム粉末bの粉体物性を表1に示す。

【0043】実施例 3

下記の方法により排煙脱硫用炭酸カルシウムcを調製した。比重1.040、温度8℃の水酸化カルシウムスラリーに濃度25%の炭酸ガスを水酸化カルシウム1kgあたり30リットル/分で導通し炭酸化を行い、pH7になった時点で炭酸化を終了し、炭酸カルシウムスラリーを得た。その後定法に従い脱水、乾燥、粉碎を行い、炭酸カルシウム粉末cを得た。この炭酸カルシウム粉末

cの粉体物性を表1に示す。

【0044】実施例 4、5

実施例3で得られた炭酸カルシウムcをコントラフレックスの解砕機を用いて、再粉碎を行った。再粉碎1回の炭酸カルシウム粉体c-1、再粉碎2回の炭酸カルシウム粉体c-2を得た。これらの粉体物性を表1に示す。

【0045】実施例 6

下記の方法で炭酸カルシウムdを調製した。比重1.040、温度8℃に調整した水酸化カルシウムスラリーに、予め10重量%に調整した硫酸マグネシウムを水酸化カルシウムに対し硫酸マグネシウムの無水物として1重量%添加し混合した。次いで、このスラリーに濃度25%の炭酸ガスを水酸化カルシウム1kgあたり30リットル/分で導通し炭酸化を行い、pH7になった時点で炭酸化を終了し、炭酸カルシウムスラリーを得た。これに濃度10重量%になるよう70℃の湯で溶解したステアリン酸ナトリウム水溶液を、炭酸カルシウムに対しステアリン酸ナトリウムの純分として3重量%になるよう添加し、その後定法に従い脱水、乾燥、粉碎を行い、炭酸カルシウム粉末dを得た。この炭酸カルシウム粉末dの粉体物性を表1に示す。

【0046】実施例 7

下記の方法で炭酸カルシウムeを調製した。比重1.040、温度8℃に調整した水酸化カルシウムスラリーに、予め10重量%に調整したクエン酸三アンモニウムを水酸化カルシウムに対しクエン酸三アンモニウム純分として1重量%添加し混合した。次いで、このスラリーに濃度25%の炭酸ガスを水酸化カルシウム1kgあたり30リットル/分で導通し炭酸化を行い、pH7になった時点で炭酸化を終了し、炭酸カルシウムスラリーを得た。これに濃度10重量%になるよう70℃の湯で溶解したステアリン酸ナトリウム水溶液を、炭酸カルシウムgに対しステアリン酸ナトリウムの純分として3重量%になるよう添加し、その後定法に従い脱水、乾燥、粉碎を行い、表面処理炭酸カルシウム粉末eを得た。この炭酸カルシウム粉末eの粉体物性を表1に示す。

【0047】実施例 8

下記の方法で排煙脱硫用炭酸カルシウムfを調製した。比重1.040、温度8℃に調整した水酸化カルシウムスラリーに濃度25%の炭酸ガスを水酸化カルシウム1kgあたり30リットル/分で導通し炭酸化を行い、pH7になった時点で炭酸化を終了し、炭酸カルシウムスラリーを得た。このスラリーをダイノミルにて粉碎を行い、これに濃度10重量%のステアリン酸ナトリウムを炭酸カルシウムに対しステアリン酸ナトリウムの純分として7重量%になるよう添加し、1時間攪拌を行った。その後、定法に従い脱水、乾燥、粉碎を行い、表面処理炭酸カルシウム粉末fを得た。この炭酸カルシウム粉末fの粉体物性を表1に示す。

【0048】比較例 1

下記の方法で排煙脱硫用炭酸カルシウムgを調製した。比重1.060、温度10℃の水酸化カルシウムスラリーに、濃度25%の炭酸ガスを水酸化カルシウム1kgあたり30リットル/分で導通し炭酸化を行い、pH9になった時点で炭酸化を終了し、炭酸カルシウムスラリーを得た。これを温度50℃で24時間攪拌熟成を行い、得られたスラリーに対し、濃度10重量%のステアリン酸ナトリウムを炭酸カルシウムに対しステアリン酸ナトリウムの純分として3重量%になるよう添加し、さらに1時間攪拌を行った。その後、定法に従い脱水、乾燥、粉碎を行い、表面処理炭酸カルシウム粉末gを得た。この炭酸カルシウム粉末gの粉体物性を表1に示す。

【0049】比較例2

下記の方法で排煙脱硫用炭酸カルシウムhを調製した。比重1.080、温度30℃の水酸化カルシウムスラリーに、濃度25%の炭酸ガスを水酸化カルシウム1kgあたり3リットル/分で導通し炭酸化を行い、pH7になった時点で炭酸化を終了し、炭酸カルシウムスラリーを得た。その後、定法に従い脱水、乾燥、粉碎を行い、炭酸カルシウム粉末hを得た。この炭酸カルシウム粉末hの粉体物性を表1に示す。

【0050】比較例3

下記の排煙脱硫用炭酸カルシウムiを準備した。重質炭酸カルシウム粉末（丸尾カルシウム社製：スーパー3S）

【0051】比較例4

下記の排煙脱硫用水酸化カルシウムjを準備した。水酸化カルシウム粉末j（入交社製：工業用消石灰 2号）

【0052】実施例9～16、比較例5～8

上記実施例1～8及び比較例1～3で得られた排煙脱硫用炭酸カルシウム粉末及び比較例4の水酸化カルシウム粉末を排ガス吸収剤として用いて、下記の試験方法により硫酸化物の吸着効果を判定した。図1に試験方法の

概略図を示したが、吹き込み口1から空気、吹き込み口2からSO₂ガスを流し、SO₂の濃度が1%になる様に各流量を調整した。流速は300L/minに調整し、混合ガスはヒーター3で350℃に温度調整された後、酸化層（酸化チタンを担体とした五酸化バナジウムを担持させたハニカム状のフィルター）4でSO₂からSO₃に酸化され、投入口5より排ガス吸収剤を20g/min投入し、サイクロン7で排ガス吸収剤を回収した。次いで、下記の方法で、排ガス吸収剤のSO₃の吸着率を測定することによってSO₃の除去性を評価した。なお、排ガス吸収剤を投入しない状態でSO₂からSO₃への酸化率を、出口6でのSO₂濃度を検知管で測定することにより求めた結果、95%の酸化率であった。

【0053】〔評価の方法〕

〔SO₃の除去性〕SO₃の除去性は、サイクロン7で回収された排ガス吸収剤粉末を塩酸で溶解した後、塩化バリウムを添加して硫酸バリウムを析出させる方法でSを測定し、排ガス吸収剤粉末のSO₃吸着率からSO₃の除去性を下記の基準により評価した。

◎：理論量の90%以上である。

○：理論量の70%～90%未満である。

△：理論量の50%～70%未満である。

×：理論量の50%未満である。

【0054】〔リサイクル性〕リサイクル性は水とのなじみ易さとし、サイクロン7で回収された排ガス吸収剤粉末20gと水200gを300mlのマヨネーズ瓶に入れ5分間シェークを行い、排ガス吸収剤粉末と水とのなじみ易さを下記の基準により判断した。

◎：水と良くなじんで沈降する。

○：一部白濁しているが、放置すると沈降する。

△：一部浮いた状態になる。

×：殆どが浮いている。

【0055】

【表1】

| 実 施 例 | | | | | | | | | | | | | 比 較 例 | | | | | | | | |
|---------------|--------------|------------|------------|------|------|------|------------|------------|------------|------------|------|----------------|------------|-------------------|---|-----|-----|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | j |
| | | | | | | | | | | | | | f | e | d | c-2 | c-1 | b | a | | |
| 粒 子 粉 末 物 性 の | d x 1 | 0.07 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 短径0.3 長径1.3 | 1.8 不定形 | 水 酸 化 カ ル シ ウ 粉 末 | | | | | | | |
| | Sw1 | 24 | 32 | 32 | 35 | 37 | 42 | 50 | 33 | 13 | 5 | 2 | 2 | 酸 化 カ ル シ ウ 粉 末 | | | | | | | |
| | α | 2.8 | 2.8 | 1.0 | 1.2 | 1.3 | 4.4 | 4.4 | 8.2 | 2.7 | 1.3 | 0.2 | 0.2 | カル シ ウ 粉 末 | | | | | | | |
| | γ | 3.2 | 3.8 | 1.4 | 4.0 | 7.5 | 4.7 | 4.8 | 4.2 | 2.7 | 4.0 | 2.3 | 2.3 | シ ウ 粉 末 | | | | | | | |
| 製 造 条 件 | 粒子成長を抑制する添加剤 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 硫酸びりか | ケン酸三アセチル | 無し | 無し | 無し | - | - | 粉 末 | | | | | | | |
| | 表面処理剤 | スズリン酸ナトリウム | スズリン酸ナトリウム | 無し | 無し | 無し | スズリン酸ナトリウム | スズリン酸ナトリウム | スズリン酸ナトリウム | スズリン酸ナトリウム | 無し | 無し | 無し | 無し | | | | | | | |

dx1：電子顕微鏡（SEM）観察による平均粒子径（μm）
 sw1：ユアサアイオニクス社（株）BBT比表面積計NOVA-2000による測定
 a：理学示差熱分析装置TAS-100による200～500℃の熱減量（%）
 7：JISK5101-1991 20.1 顔料測定方法測定の見かけ比容（ml/g）

| | 実 施 例 | | | | | | | | 比 較 例 | | | |
|----------------------|-------|----|----|-----|-----|----|----|----|-------|---|---|---|
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 使用した粒子粉末 | a | b | c | c-1 | c-2 | d | e | f | g | h | i | j |
| SO ₂ の除去性 | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | △ | △ | × | △ |
| リサイクル性 | ○ | □ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ◎ | ◎ | ◎ |

【0057】

【発明の効果】叙上のとおり、本発明の排煙脱硫用炭酸カルシウムは、少量で高効率で排ガス中の硫黄酸化物を除去することができ、またタンクや配管などの目詰まりや、配管に穴を開ける等のトラブルを起こしにくく作業性が良好である。

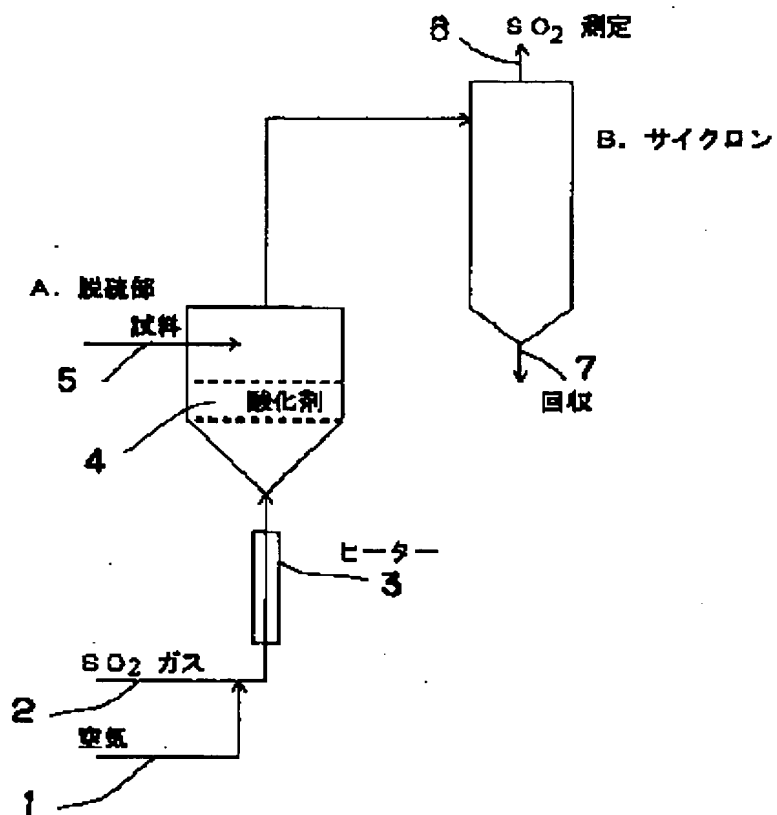
【図面の簡単な説明】

【図1】硫黄酸化物の試験方法を示す概略図である。

【符号の説明】

- | | |
|--------------------|-----------|
| 1 吹き込み口（空気） | 2 吹き込み口（S |
| O ₂ ガス） | |
| 3 ヒーター | 4 酸化層 |
| 5 排ガス吸収剤投入口 | 6 排ガス出口 |
| 7 サイクロン口 | A 脱硫部 |
| B サイクロン | |

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 柴田 洋志
兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カ
ルシウム株式会社内

F ターム(参考) 4D002 AA02 AC01 AC04 BA03 BA05
BA12 BA14 CA01 CA11 DA05
DA16 DA70 EA06 FA03 GA01
GA02 GB01 GB02 GB03 GB08
GB12 HA06
4G076 AA16 AB06 AC10 BA34 BA43
BA46 BB06 BD01 BD02 BF01
CA26 CA28 CA40 DA29

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-350920

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl.

B01D 53/50

B01D 53/81

B01D 53/34

C01F 11/18

(21)Application number : 11-162091

(71)Applicant : MARUO CALCIUM CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1999

(72)Inventor : TAKAHASHI YOICHI
TAMAI SADAJI
SHIBATA HIROSHI(54) FLUE GAS DESULFURIZATION CALCIUM CARBONATE AND DESULFURIZATION
PROCESS USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove sulfur oxides in a flue gas with high efficiency, make it hard to generate cloggings in a tank, pipings, and the like, and improve the workability thereof by using a small amount of a calcium carbonate satisfying a specified formula.

SOLUTION: Generally, the removal effect on sulfur oxides in a flue gas is in proportion to the area of reaction with a removing agent. Thus, the primary particle diameter of a fluid gas desulfurization calcium oxide is required to be smaller and its specific surface area is larger than those of conventional calcium carbonate for the purpose of removing the sulfur oxides with high efficiency. It is, therefore, necessary that the primary particle diameter dx_1 of the calcium carbonate is $0.005 \geq dx_1 \geq 0.2 \mu m$, preferably approximately $0.008 \geq dx_1 \geq$ approximately $0.15 \mu m$, more preferably approximately $0.01 \geq dx_1 \geq$ approximately $0.1 \mu m$. Also the BET specific surface area Sw_1 based on the nitrogen adsorption process for the calcium carbonate is required to be $Sw_1 \geq 20 m^2/g$, preferably $Sw_1 \geq$ approximately $25 m^2/g$, more preferably $Sw_1 \geq$ approximately $30 m^2/g$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|------------|
| [Patent number] | 3361775 |
| [Date of registration] | 18.10.2002 |
| [Number of appeal against examiner's decision of rejection] | |
| [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] | |
| [Date of extinction of right] | |

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The calcium carbonate for stack gas desulfurization characterized by satisfying the following formula (a) and (b).

(a) $0.005 \leq dx1 \leq 0.2$ (b) $Sw1 \geq 20$, however $dx1$: mean particle diameter of the particle measured with the electron microscope photograph (micrometer)

$Sw1$: The BET specific surface area by the nitrogen adsorption process (m^2 / g)

[Claim 2] Furthermore, the calcium carbonate for stack gas desulfurization according to claim 1 with which are satisfied of the following formula (c).

(c) $0.3 \leq \alpha \leq 8$, however α : the product made from physical science -- heat loss in quantity (%) of 200–500 degrees C measured by differential thermobalance TAS-100

[Claim 3] Furthermore, the calcium carbonate for stack gas desulfurization according to claim 1 or 2 with which are satisfied of the following formula (d).

(d) $1.0 \leq \gamma \leq 8.0$, however γ : JISK 5101-1991 20.1 Appearance specific volume by the standing method of pigment measuring method measurement (ml/g)

[Claim 4] The calcium carbonate for stack gas desulfurization given in any 1 term of claims 1–3 obtained by adding and carbonating the additive which controls particle growth of a calcium carbonate to the aqueous suspension (milk of lime) or primary carbonation milk of lime of a calcium hydroxide.

[Claim 5] The calcium carbonate for stack gas desulfurization given in any 1 term of claims 1–4 obtained by carrying out wet grinding of the calcium-carbonate slurry obtained by carbonation.

[Claim 6] SO_2 in processed gas SO_3 The stack-gas-desulfurization approach characterized by contacting the calcium carbonate for stack gas desulfurization given in any 1 term of claims 1–5 to said processed gas after oxidizing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] While this invention can remove the sulfur oxide in exhaust gas a little efficient in more detail about the desulfurization approach which used the calcium carbonate for stack gas desulfurization, and this, it is hard to start blinding, such as a tank and piping, and workability is related with the desulfurization approach using the good calcium carbonate for stack gas desulfurization and this good.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many sulfur oxides are contained in the exhaust gas discharged from a dust incineration place, a thermal power station, etc., and since it becomes the cause of air pollution, it is regulated severely. As an approach of removing the sulfur oxide in these exhaust gas, generally, exhaust gas is washed by lime slurry and the so-called lime-gypsum-fibrosus method for oxidizing and collecting the calcium sulfites which removed and generated the sulfur oxide as gypsum fibrosus is performed. This approach has advantages, like that the lime for desulfurization is cheap, and a cement additive, a plaster board material, etc. have [the gypsum fibrosus which carries out a byproduct] much need, and is used widely.

[0003] Industrial use slaked lime is mainly used from underwater solubility being high as lime used, and reactivity being good. About a calcium carbonate, underwater solubility is low, and the present condition is hardly used, if it is necessary to use it in large quantities, therefore cheap whitening is removed, in order to acquire the removal effectiveness of enough sulfur oxides since reaction effectiveness with a sulfur oxide is bad. However, compared with a calcium hydroxide, safety of a calcium carbonate is high, there is an advantage that handling is easy, and development of the calcium carbonate from which the sulfur oxide in exhaust gas is removable a little efficient is desired.

[0004] The equipment from which the sulfur oxide discharged from a boiler is removed on the other hand is also developed (JP,8-141360,A, JP,10-118446,A). that is, a desulfurizing plant the conventional dry type and semi-dry process, or wet contacts processed gas and the lean solution of the shape of a slurry containing an absorbent in an absorption tower, spraying water, making it burn, or -- makes a lean solution absorb the sulfur oxide in processed gas, and carries out desulfurization processing. as an absorbent -- CaO and calcium (OH)₂ etc. -- although the alkaline substance of calcium content is used, a desulfurization rate is low, and since the gypsum fibrosus of a by-product is obtained as a slurry, processes, such as dehydration and desiccation, are needed and there is a problem that a running cost becomes high.

[0005] As other approaches, it is NH₃. It is SO₃ by pouring in gas. Neutralization of gas is aimed at, although there is the approach of desulfurizing as an acid ammonium sulfate (NH₄ HSO₄), an acid ammonium sulfate solidifies within exhaust gas equipment, or there are problems, like the solidification approach of a water-soluble ammonium sulfate takes time and effort. Furthermore, since superfluous ammonia is emitted into atmospheric air, recovery etc. is required and there is

a fault used as a cost rise.

[0006] the sulfur oxide discharged from a boiler in above-mentioned JP,8-141360,A and JP,10-118446,A -- SO₂ it is -- although -- SO₂ oxidizing in front of a desulfurizing plant, since it is hard to absorb to an absorbent -- SO₃ ** -- it is an effective means, when the approach of carrying out and carrying out adsorption treatment to the calcium carbonate which is an absorbent is indicated and the recycle and the cost side as an environmental cure and gypsum fibrosum are considered from now on. Namely, SO₂ SO₃ Since the gypsum fibrosum which the calcium carbonate also adsorbed the sulfur oxide easily and was obtained does not acquire complicated processes, such as dehydration, by oxidizing, there is an advantage which running cost can make cheap.

[0007] However, also in this approach, the calcium carbonate used as an adsorbent has a lifting, a cone, and the problem of ** in blinding for a tank, piping, etc. with adsorbent [bad] (reaction effectiveness). A calcium carbonate is SO₃ which oxidized since adsorbent was [especially / calcined lime and slaked lime] bad. It becomes a sulfuric acid and the problem that there is a possibility of making a hole in piping is included.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of such a problem, as for this invention, adsorbent is good, and it can remove the sulfur oxide in exhaust gas a little efficient, and blinding, such as a tank and piping, is started, or it is hard to cause problems, such as making a hole in piping, and workability offers the good calcium carbonate for stack gas desulfurization.

[0009]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly in view of the above-mentioned technical problem, this invention persons are fully small, specific the calcium carbonate of a primary particle, i.e., diameter, and find out that the efficient sulfur oxide removal effectiveness is acquired by using the calcium carbonate which is high specific surface area, and the above-mentioned technical problem is solved, and come to complete this invention.

[0010] That is, the calcium carbonate for stack gas desulfurization characterized by satisfying the following formula (a) and (b) the first of this invention is made into the contents (claim 1).

(a) $0.005 \leq dx_1 \leq 0.2$ (b) $Sw_1 \geq 20$, however dx_1 : mean particle diameter of the particle measured with the electron microscope photograph (micrometer)

Sw_1 : The BET specific surface area by the nitrogen adsorption process (m² / g)

[0011] It is the calcium carbonate for stack gas desulfurization with which are satisfied of the desirable further following formula (c) (claim 2).

(c) $0.3 \leq \alpha \leq 8$, however α : Heat loss in quantity of 200-500 degrees C measured by physical science differential-thermal-analysis opportunity TAS-100 (%)

[0012] It is the calcium carbonate for stack gas desulfurization with which are satisfied of the desirable further following formula (d) (claim 3).

(d) $0.3 \leq \gamma \leq 8$, however γ : JISK 5101-1991 20.1 Appearance specific volume by the standing method of pigment measuring method measurement (ml/g)

[0013] It is the calcium carbonate for stack gas desulfurization obtained by adding preferably the additive which controls particle growth of a calcium carbonate in the aqueous suspension (milk of lime) or primary carbonation milk of lime of a calcium hydroxide (claim 4).

[0014] It is the calcium carbonate for stack gas desulfurization obtained by carrying out wet grinding of the calcium-carbonate slurry obtained by carbonation preferably (claim 5).

[0015] The second of this invention is SO₂ in processed gas. SO₃ After oxidizing, the stack-gas-desulfurization approach characterized by making the above-mentioned calcium carbonate for stack gas desulfurization contact is made into the contents (claim 6).

[0016]

[Embodiment of the Invention] Compared with a calcium carbonate with the common calcium carbonate for stack gas desulfurization of this invention, the diameter of a primary particle is small and it is characterized by having a high specific surface area. That is, while the diameter

dx_1 of a primary particle fills formula $0.005 \leq dx_1 \leq 0.2$, it is characterized by BET specific surface area Sw_1 filling formula $Sw_1 \geq 20$ **.

[0017] Generally, the removal effectiveness of the sulfur oxide in exhaust gas is proportional to reaction area with a remover. Therefore, it is required that the calcium carbonate for stack gas desulfurization by this invention should have a small diameter of a primary particle compared with a calcium carbonate common in order to remove a sulfur oxide efficient, and specific surface area should be high. By using a calcium carbonate with a large specific surface area with the small diameter of a primary particle, a touch area with a sulfur oxide increases, an adsorption effect becomes high so much, and the efficient desulfurization effectiveness can be raised.

[0018] Therefore, as described above, the diameter dx_1 of a primary particle of a calcium carbonate needs to be $1 \leq 0.2$ micrometers of $0.005 \leq dx(es)$, and is $1 \leq 0.1$ micrometers of $0.01 \leq dx(es)$ more preferably $1 \leq 0.15$ micrometers of $0.008 \leq dx(es)$. Since a touch area with the sulfur oxide in exhaust gas decreases when the cohesive force of particles is too strong, the sulfur oxide in exhaust gas cannot enter to the interior of a particle, when the diameter of a primary particle is less than 0.005 micrometers, sufficient stack-gas-desulfurization effectiveness is not acquired and the diameter of a primary particle exceeds 0.2 micrometers, sufficient stack-gas-desulfurization effectiveness is not acquired.

[0019] BET specific surface area Sw_1 of a calcium carbonate described above -- as -- $Sw_1 \geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$ -- it is necessary to be -- desirable -- $1 \geq 25 \text{ m}^2$ of $Sw(s) / \text{g}$ -- they are $1 \geq 30 \text{ m}^2$ of $Sw(s) / \text{g}$ more preferably. Stack-gas-desulfurization effectiveness with them is not acquired by the case of under $20 \text{ m}^2 / \text{g}$. [there are few touch areas with the sulfur oxide in exhaust gas, and sufficient] Moreover, although especially an upper limit is not restricted, since a manufacturing cost rises so that a BET specific surface area becomes large, the manufacturing cost of a calcium carbonate, the balance of the adsorption effectiveness of exhaust gas and cost, etc. to $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ grade are suitable [a BET specific surface area may be large how much from a reactant point with a sulfur oxide, therefore].

[0020] α is an index about the activity of a calcium carbonate, when surface treatment of the calcium carbonate is not carried out by the finishing agent, the larger one is activity, and the smaller one is considered to be activity when surface treatment is carried out. About the surface treatment of this calcium carbonate, in the reaction of a calcium carbonate and a sulfur oxide, since a reaction stops being able to progress easily and the gypsum fibrosum which is a by-product is not efficiently obtained so that there is much throughput, it is desirable that it is as small throughput as possible. On the other hand, since coherent becomes larger as, as for a calcium carbonate, a primary particle becomes fine, when the fine calcium carbonate of a primary particle performs surface treatment with the surfactant of for example, an organic system, the actual condition has improved dispersibility. That is, although it is necessary to make [many] the amount of a finishing agent if it is going to raise the dispersibility of a calcium carbonate, considering removal of a sulfur oxide, and a deployment of a by-product, it is necessary to lessen the amount of a finishing agent.

[0021] In order to make the above-mentioned reactivity and dispersibility have with sufficient balance, it is desirable that it is $0.3 \leq \alpha \leq 8\%$, and it is $0.7 \leq \alpha \leq 4\%$ still more preferably $0.5 \leq \alpha \leq 6\%$ more preferably.

[0022] When α is less than 0.3, the dispersibility of a calcium carbonate may fall and acid gas-removal effectiveness may fall. Since reactivity with a sulfur oxide falls on the other hand when α exceeds 8%, it is not desirable, and when using it for the plaster board which the application used as a by-product is limited, for example, is used the general-purpose since a finishing agent remains in the gypsum fibrosum of a by-product, the compatibility over water worsens and there is a case where it becomes impossible to use it.

[0023] Although no processing does not interfere, either, when the calcium carbonate for stack gas desulfurization of this invention does not use a finishing agent as a buffer of powder condensation in manufacturing a calcium carbonate, secondary condensation is large, and since it

becomes rough powder, and it may be got blocked in piping or adsorption of a sour gas may be checked, it is desirable to perform surface treatment.

[0024] As a finishing agent, saturated fatty acid, unsaturated fatty acid, an alicycle group carboxylic acid, resin acid and those alkali-metal salts, an alkaline-earth-metal salt, etc. are mentioned. Specifically, resin acid, such as alicycle group carboxylic-acid; abietic acids [, such as an unsaturated fatty acid; naphthenic acid,], such as saturated fatty acid; oleic acid, such as a caprylic acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, and an ARAGIN acid, an elaidic acid, linolic acid, and a ricinoleic acid, pimaric acid, the Pallas thorin acid, and neoabietic acid, is mentioned. Moreover, as these alkali-metal salts and an alkaline-earth-metal salt, metallic soap, such as Ag, aluminum, Ba, calcium, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Sn, Sr, and Zn, is mentioned. these are independent -- or two or more sorts are combined and it is used.

[0025] Moreover, the part or full neutralization object by the polymerization object and its alkali-metal salt, ammonium, and the amine of the monomer which has a vinyl group is mentioned. As a monomer, specifically An acrylic acid, a methacrylic acid, alpha, such as a crotonic acid, beta partial saturation monocarboxylic acid; A maleic acid, an itaconic acid, alpha, such as boletic acid, beta partial saturation dicarboxylic acid; (meta) A methyl acrylate, Acrylic-acid (meta) alkyl ester, such as ethyl, propyl, isobutyl, and 2-ethylhexyl; Methoxy ethyl (meta) acrylate, Acrylate which has cyclohexyl radicals, such as acrylate; cyclohexyl (meta) acrylate which has alkoxy groups, such as ethoxyethyl (meta) acrylate, (meta), (meta); alpha, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, beta mono-ethylene nature partial saturation hydroxy ester; Polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylate, such as polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate; Vinyl acetate, Vinyl ester, such as stearin acid vinyl; Vinyl system aromatic series; acrylonitrile, such as styrene and vinyltoluene, Unsaturated nitrile, such as a methacrylonitrile; The partial saturation dicarboxylic acid ester; methyl vinyl ether, such as maleic-acid monomethyl and dibutyl itaconate, Vinyl ether, such as butyl vinyl ether; conjugated dienes, such as a butadiene, isobutene, ethylene, a propylene, n-butene, n-pentene, and cyclobutene, a chain-like olefin, an annular olefin, etc. are mentioned.

[0026] As a surfactant of other classes alkyl ether sulfuric-acids [, such as a polyoxyethylene-alkyl-ether sulfuric acid,]; -- alkyl ether phosphoric acid [, such as polyoxyethylene-alkyl-ether phosphoric acid]; -- alkyl aryl ethereal sulfate [, such as a polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether sulfuric acid,]; -- alkyl aryl ether phosphoric acid [, such as polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether phosphoric acid,]; -- alkyl-sulfuric-acid ester [, such as polyoxy alkyl-sulfuric-acid ester]; -- alkyl phosphoric ester [, such as polyoxy alkyl phosphoric ester]; -- a polyoxy alkylphenyl sulfate etc. alkyl ARI RU sulfate; alkyl aryl phosphoric ester [, such as polyoxy alkylphenyl phosphoric ester,]; -- alkylamide sulfates [, such as a sulfate of a fatty-acid ARUKI roll amide,]; -- alkyl sulfonic-acids [, such as a polyoxyethylene alkyl sulfonic acid,]; -- alkylbenzene-sulfonic-acid; -- alkyl naphthalene sulfonic-acid; -- sulfo succinic-acid; -- sulfo succinate [, such as dialkyl sulfo succinate,]; -- alpha olefin sulfonic-acid; -- N-acyl sulfonic-acid; -- an alkyl ether carboxylic acid -- Acyl peptide, fatty amine, the 4th class amine of aliphatic series, the 4th class ammonium of aromatic series, A betaine, an amino carboxylic acid, an imidazoline derivative, alkyl ether, The alkyl allyl compound ether, alkyl ester, alkylamine, a sorbitan derivative, It is also possible to carry out surface treatment by polycyclic phenyl ether, fatty acid ester, a fluoro alkyl carboxylic acid, the perfluoroalkyl carboxylic acid, the perfluoroalkyl sulfonic acid, acetylene alcohol, an acetylene glycol, etc.

[0027] In the above-mentioned finishing agent, the alkali-metal salt of the fatty-acid system originating in especially beef tallow, lard, and vegetable oil and fat is desirable in respect of workability, such as adhesion to a wall surface.

[0028] Generally, when using fine particles as a devulcanizing agent, in fixed time amount which there is a problem of a lifting or a cone for blinding for a tank, piping, etc., and touches the sour gas, fine particles need to be piling up in the fluid bed. It is more desirable it to be desirable to give a certain amount of fluidity to fine particles, and for fine particles to have caused secondary

condensation moderately for that purpose, in order to solve these problems. The appearance specific volume gamma of the calcium carbonate of this viewpoint to this invention is $2.0 \leq \gamma \leq 6.0$ ml/g still more preferably $1.5 \leq \gamma \leq 7.0$ ml/g more preferably $1.0 \leq \gamma \leq 8.0$ ml/g. In order that desulfurization effectiveness may fall since condensation is strong when appearance specific volume is less than 1.0 ml/g, it is not desirable, and since it disperses without the ability restricting the flow rate of a sour gas, and not maintaining the residence time, and piling up in the fluid bed when exceeding 8 ml/g, it may not be desirable. Moreover, it may be difficult to collect the mixture of the gypsum fibrosum obtained as a by-product, and a calcium carbonate with an electrostatic precipitator.

[0029] A calcium carbonate has the solution method calcium carbonate which once calcinate grinding, the whitening made into a desired grain size by the classification, and a limestone, consider as calcined lime, and the calcium carbonate made from sedimentation and carbonate solution which flow through and manufacture carbon dioxide gas in the water slurry of the slaked lime which adjusted it by hydration, and calcium salting in liquid are made to react by using a limestone as a raw material, and is manufactured. Although there is especially no limit in the process, the calcium carbonate in this invention has a detailed diameter of a primary particle, and its calcium carbonate made from sedimentation with easy control is desirable.

[0030] In order to be stabilized and to manufacture the calcium carbonate in this invention, it is desirable to carbonate by adding the additive which controls particle growth of a calcium carbonate, i.e., calcium chelating agent, the Lynn content compound, a sulfuric-acid system compound, etc. to milk of lime or primary carbonation milk of lime. This additive is more preferably added by milk of lime. By stopping the crystal growth of carbonation calcium with this additive, a more detailed calcium carbonate can be obtained and it is possible to gather the sulfur oxide removal effectiveness in exhaust gas.

[0031] Alt.** as a Lynn content compound Condensed phosphoric acid, phosphoric acids, and these Na salts, Ka salt and NH₄ That what is necessary is just calcium-carbonate inorganic dispersants, such as a salt, and the thing which reacts Specifically Orthophosphoric acid, sodium phosphate, potassium phosphate, ammonium phosphate, Orthophosphoric acid and its salts, such as dibasic sodium phosphate, a phosphoric-acid hydrogen potassium, and phosphoric-acid hydrogen ammonium, Hexametaphosphoric acid, a pyrophosphoric acid, hexametaphosphoric acid sodium, a hexametaphosphoric acid potassium, hexametaphosphoric acid ammonium, a sodium pyrophosphate, a potassium pyrophosphate, pyrophosphoric-acid ammonium, etc. are mentioned.

[0032] That what is necessary is just calcium ion and the thing to chelate as a calcium chelating agent For example, hydroxycarboxylic acid and its alkali salt, such as a citric acid, oxalic acid, and a malic acid, An alkaline earth metal salt and ammonium salt; A polyhydroxy carboxylic acid and its alkali-metal salts, such as a gluconic acid and a tartaric acid, Alkaline earth metal salt; An amino carboxylic acid and its alkali-metal salts, such as iminodiacetate, ethylenediaminetetraacetic acid, and nitrilotriacetic acid, Amino acid, such as an alkaline-earth-metal salt and ammonium salt; glutamic acid, and an aspartic acid, the metal salt of those, an alkaline-earth-metal salt, and ammonium salt; ketones, such as an acetylacetone, methyl acetoacetate, and an acetoacetic-acid allyl compound, are mentioned.

[0033] As a sulfuric-acid system compound, transition-metals salts, such as alkaline-earth-metal salts, such as alkali-metal salts, such as Na of a sulfuric acid and a sulfuric acid and K, ammonium salt, and Mg, calcium, and aluminum, Zn, Fe, etc. are contained.

[0034] Although the above-mentioned Lynn content compound, calcium chelating agent, and a sulfuric-acid system compound can use together one sort or two sorts or more, its sulfuric-acid system compound is desirable at the point that the handling of the gypsum fibrosum which adsorbed especially the sour gas is easy. the amount used -- usually -- the calcium-carbonate 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 5 weight section -- it is -- desirable -- 0.05 - 4 weight section -- it is 0.2 - 3 weight section more preferably. Under in the 0.01 weight section,

it may not be obtained in the calcium carbonate of a desired specific surface area, therefore sufficient desulfurization effectiveness may not be acquired. On the other hand, if 5 weight sections are exceeded, although what has small particle diameter is obtained, secondary condensation becomes large, therefore sufficient desulfurization effectiveness may not no longer be acquired.

[0035] As for the calcium-carbonate slurry obtained by carbonation, it is desirable to carry out wet grinding. Wet grinding is performed by a powerful shear disperser, ultrasonic distribution, etc., for example. Moreover, the approach of distributing by repeating dehydration and washing is also after the surface treatment of a calcium carbonate, performing alkali removal by rinsing. With a powerful shear disperser, dispersers, such as a colloid mill, a homogenizer, a homogenizer, and a medium mill, are mentioned. The water slurry concentration of a calcium carbonate has 10% of the weight or more of more preferably good solid content 5% of the weight or more preferably.

[0036] Moreover, although the calcium carbonate by this invention can carry out dehydration desiccation with a conventional method, preferably, 40% or more, the rate of dehydration dehydrates to 50% or more more preferably, and is a pneumatic conveyor dryer like a micron dryer, and it is desirable to perform crack and desiccation to coincidence. Moreover, in order to adjust the fluidity of a calcium carbonate, cracking still more finely is also possible and you may corn it using the granulating machine if needed. A press performs the approach of drying, after corning the calcium-carbonate cake by which surface treatment was carried out with a granulating machine as the granulation approach, or a non-processed calcium carbonate, surface treatment is performed after dehydration and by the finishing agent, and after slurring, the method of corning is possible. The granulation by the others and spray drying which are piston granulation, rolling granulation, agitation granulation, etc. is also possible for a granulating machine. It is possible by corning and controlling particle size to adjust the residence time for adsorbing a sour gas.

[0037] Although it does not adhere to wet and dry type, especially concerning the approach of desulfurizing exhaust gas using the calcium carbonate for stack gas desulfurization of this invention, it is SO₂ in exhaust gas. SO₃ Oxidizing is desirable. SO₂ SO₃ Since it becomes possible to react easily with the above-mentioned calcium carbonate, and to build gypsum fibrosum by carrying out and the gypsum fibrosum of a by-product turns into gypsum fibrosum instead of sulfurous-acid gypsum fibrosum, the recycle nature of a by-product becomes easy.

[0038] SO₂ contained in exhaust gas SO₃ Oxidation is SO₃ in exhaust gas by adding an oxidation catalyst further, although it can carry out easily by sending air into exhaust gas. It is desirable to gather content. Although the higher one of the temperature at this time is desirable, since a sulfuric acid will be generated and equipment will be damaged if it is made not much high, about 300-400 degrees C is desirable. Since adsorbent [of gas] is excellent, the calcium carbonate for stack gas desulfurization of this invention is SO₃ easily. It can adsorb.

[0039] The addition stage of the calcium carbonate for stack gas desulfurization is SO₂. It is desirable to add before the oxidation to which temperature becomes 700 degrees C or less in general, although whichever after oxidation is sufficient, and an oxidation front stirrup is SO₂. SO₃ If it oxidizes, the above-mentioned calcium carbonate for stack gas desulfurization will be adsorbed in an instant. For this reason, processing of exhaust gas is possible, without sulfuric-acid gas damaging equipment. If temperature will be 700 degrees C or more, since disassembly of the calcium carbonate for stack gas desulfurization takes place and it is set to CaO, the adsorption effect of the above-mentioned exhaust gas may not fully be demonstrated.

[0040] It is recovered by the electrostatic precipitator cyclone etc. and the complex of the calcium carbonate which adsorbed exhaust gas, and gypsum fibrosum is SO₂. It carries out and the gas which remained can be collected with the desulfurization process by the calcined lime and slaked lime which are used conventionally.

[0041]

[Example] An example is given to below and this invention is explained to it in more detail. In

addition, this invention is not restricted at all by these.

Calcium-carbonate a for stack gas desulfurization was prepared by the approach of the example 1 following. It carbonated by flowing through carbon dioxide gas of 25% of concentration in a part for 30l./per 1kg of calcium hydroxides, to the calcium-hydroxide slurry adjusted to specific gravity 1.060 and the temperature of 10 degrees C, when set to pH7, carbonation was completed, and the calcium-carbonate slurry was obtained to it. The adjusted sodium-stearate water solution which dissolved with the 70-degree C molten bath was added to this calcium-carbonate slurry 3% of the weight as a pure part of a sodium stearate to the calcium carbonate so that it might become 10 % of the weight of concentration, and churning was performed to it for 1 hour. Then, dehydration, desiccation, and grinding were performed according to the conventional method, and the surface treatment calcium-carbonate powder a was obtained. The fine-particles physical properties of this calcium-carbonate powder a are shown in Table 1.

[0042] Calcium-carbonate b for stack gas desulfurization was prepared by the approach of the example 2 following. Except using the calcium-hydroxide slurry adjusted to specific gravity 1.040 and the temperature of 8 degrees C, the same actuation as an example 1 was performed, and the surface treatment calcium-carbonate powder b was obtained. The fine-particles physical properties of this calcium-carbonate powder b are shown in Table 1.

[0043] Calcium-carbonate c for stack gas desulfurization was prepared by the approach of the example 3 following. It carbonated by flowing through carbon dioxide gas of 25% of concentration in a part for 30l./per 1kg of calcium hydroxides in a calcium-hydroxide slurry with a specific gravity [1.040] and a temperature of 8 degrees C, when set to pH7, carbonation was completed, and the calcium-carbonate slurry was obtained. after that -- a law -- dehydration, desiccation, and grinding were performed according to the method, and the calcium-carbonate powder c was obtained. The fine-particles physical properties of this calcium-carbonate powder c are shown in Table 1.

[0044] Choke crushing was performed for calcium-carbonate c obtained in an example 4 and the five examples 3 using the disintegrator of contra FREX. The calcium-carbonate fine particles c-1 of one choke crushing and the calcium-carbonate fine particles c-2 of two choke crushing were obtained. These fine-particles physical properties are shown in Table 1.

[0045] Calcium-carbonate d was prepared by the approach of the example 6 following. The magnesium sulfate beforehand adjusted to 10% of the weight was added 1% of the weight as an anhydride of magnesium sulfate to the calcium hydroxide to the calcium-hydroxide slurry adjusted to specific gravity 1.040 and the temperature of 8 degrees C, and it mixed to it. Subsequently, it carbonated by flowing through carbon dioxide gas of 25% of concentration in this slurry in a part for 30l./per 1kg of calcium hydroxides, when set to pH7, carbonation was completed, and the calcium-carbonate slurry was obtained. about the sodium-stearate water solution which dissolved with the 70-degree C molten bath so that it might become 10 % of the weight of concentration at this, it becomes 3% of the weight as a pure part of a sodium stearate to a calcium carbonate -- as -- adding -- after that -- a law -- dehydration, desiccation, and grinding were performed according to the method, and the calcium-carbonate powder d was obtained. The fine-particles physical properties of this calcium-carbonate powder d are shown in Table 1.

[0046] Calcium-carbonate e was prepared by the approach of the example 7 following. Citric-acid 3 ammonium beforehand adjusted to 10% of the weight was added 1% of the weight as a citric-acid 3 ammonium pure part to the calcium hydroxide to the calcium-hydroxide slurry adjusted to specific gravity 1.040 and the temperature of 8 degrees C, and it mixed to it. Subsequently, it carbonated by flowing through carbon dioxide gas of 25% of concentration in this slurry in a part for 30l./per 1kg of calcium hydroxides, when set to pH7, carbonation was completed, and the calcium-carbonate slurry was obtained. about the sodium-stearate water solution which dissolved with the 70-degree C molten bath so that it might become 10 % of the weight of concentration at

this, it becomes 3% of the weight as a pure part of a sodium stearate to calcium-carbonate g -- as -- adding -- after that -- a law -- dehydration, desiccation, and grinding were performed according to the method, and the surface treatment calcium-carbonate powder e was obtained. The fine-particles physical properties of this calcium-carbonate powder e are shown in Table 1.

[0047] Calcium-carbonate f for stack gas desulfurization was prepared by the approach of the example 8 following. It carbonated by flowing through carbon dioxide gas of 25% of concentration in a part for 30l./per 1kg of calcium hydroxides in the calcium-hydroxide slurry adjusted to specific gravity 1.040 and the temperature of 8 degrees C, when set to pH7, carbonation was completed, and the calcium-carbonate slurry was obtained. This slurry was ground in dynamill, it added so that it might become 7% of the weight to this as a pure part of a sodium stearate to a calcium carbonate about the sodium stearate of 10 % of the weight of concentration, and churning was performed for 1 hour. then, a law -- dehydration, desiccation, and grinding were performed according to the method, and the surface treatment calcium-carbonate powder f was obtained. The fine-particles physical properties of this calcium-carbonate powder f are shown in Table 1.

[0048] Calcium-carbonate g for stack gas desulfurization was prepared by the approach of the example of comparison 1 following. It carbonated by flowing through carbon dioxide gas of 25% of concentration in a part for 30l./per 1kg of calcium hydroxides, to the calcium-hydroxide slurry with a specific gravity [1.060] and a temperature of 10 degrees C, when set to pH9, carbonation was completed, and the calcium-carbonate slurry was obtained to it. To the slurry obtained in this by performing churning aging at the temperature of 50 degrees C for 24 hours, the sodium stearate of 10 % of the weight of concentration was added so that it might become 3% of the weight as a pure part of a sodium stearate to a calcium carbonate, and churning was performed for further 1 hour. then, a law -- dehydration, desiccation, and grinding were performed according to the method, and the surface treatment calcium-carbonate powder g was obtained. The fine-particles physical properties of this calcium-carbonate powder g are shown in Table 1.

[0049] Calcium-carbonate h for stack gas desulfurization was prepared by the approach of the example of comparison 2 following. It carbonated by flowing through carbon dioxide gas of 25% of concentration in a part for 3l./per 1kg of calcium hydroxides, to the calcium-hydroxide slurry with a specific gravity [1.080] and a temperature of 30 degrees C, when set to pH7, carbonation was completed, and the calcium-carbonate slurry was obtained to it. then, a law -- dehydration, desiccation, and grinding were performed according to the method, and the calcium-carbonate powder h was obtained. The fine-particles physical properties of this calcium-carbonate powder h are shown in Table 1.

[0050] Calcium-carbonate i for stack gas desulfurization of the example of comparison 3 following was prepared. Whiting powder (Maruo Calcium [Co., Ltd.] make: super 3S)

[0051] the stack gas desulfurization of the example of comparison 4 following -- service water -- calcium-oxide j was prepared. Calcium-hydroxide powder j (ON intersection company make: industrial use slaked lime No. 2)

[0052] The adsorption effect of a sulfur oxide was judged with the following test method, using the calcium-carbonate powder for stack gas desulfurization obtained in examples 9-16, the example 5 of a comparison - the 8 above-mentioned examples 1-8, and the examples 1-3 of a comparison, and the calcium-hydroxide powder of the example 4 of a comparison as an exhaust gas absorbent. Although the schematic diagram of a test method was shown in drawing 1 , it is air and the entrainment opening 2 to SO₂ from the entrainment opening 1. They are a sink and SO₂ about gas. Each flow rate was adjusted so that concentration might become 1%. the oxidizing zone (filter of the shape of a honeycomb which made the vanadium pentoxide which made titanium oxide support support) 4 after adjusting the rate of flow to 300 L/min and carrying out the temperature control of the mixed gas to 350 degrees C at the heater 3 -- SO₂ from -- SO₃ it oxidizes -- having -- input port 5 -- an exhaust gas absorbent -- 20 g/min It supplied and the cyclone opening 7 recovered the exhaust gas absorbent. Subsequently, it is SO₃ of an exhaust gas absorbent with the following approach. It is SO₃ by measuring surface coverage. Removal

nature was evaluated. in addition, the condition of not throwing in an exhaust gas absorbent -- SO₂ from -- SO₃ an oxidation quotient -- SO₂ in an outlet 6 As a result of asking by measuring concentration with an indicator tube, it was 95% of oxidation quotient.

[0053] [The approach of evaluation]

[the removal nature of SO₃] -- SO₃ the approach of it adding barium chloride and coming out of it after removal nature dissolves the exhaust gas absorbent powder collected with the cyclone opening 7 with a hydrochloric acid, and depositing a barium sulfate -- S -- measuring -- SO₃ of exhaust gas absorbent powder Surface coverage to SO₃ The following criteria estimated removal nature.

O : it is 90% or more of the amount of theory.

O : it is 70% - less than 90% of the amount of theory.

** : It is 50% - less than 70% of the amount of theory.

x : It is less than 50% of the amount of theory.

[0054] [Recycle nature] Recycle nature considered as a concordance easy with water, put 20g of exhaust gas absorbent powder and 200g of water collected with the cyclone opening 7 into the 300ml mayonnaise bottle, performed the shake for 5 minutes, and judged the concordance easy of exhaust gas absorbent powder and water by the following criteria.

O : get used well with water and sediment.

O : although it is cloudy in part, if it is left, it will sediment.

** : Will be floated in part.

x : Most has floated.

[0055]

[Table 1]

| | | 実 施 例 | | | | | | | | 比 較 例 | | | |
|---------|--------------|------------|------------|------|------|------|------------|------------|------------|------------|----------------|------------|----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | 粒子粉末 | a | b | c | c-1 | c-2 | d | e | f | g | h | i | j |
| 粒子粉末物性の | dx1 | 0.07 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 短径0.3 長径1.3 | 1.8 不定形 | 水酸化カルシウム |
| | Sw1 | 24 | 32 | 32 | 35 | 37 | 42 | 50 | 33 | 13 | 5 | 2 | |
| | α | 2.8 | 2.8 | 1.0 | 1.2 | 1.3 | 4.4 | 4.4 | 6.2 | 2.7 | 1.3 | 0.2 | |
| | γ | 3.2 | 3.8 | 1.4 | 4.0 | 7.5 | 4.7 | 4.8 | 4.2 | 2.7 | 4.0 | 2.3 | |
| 製造条件 | 粒子成長を抑制する添加剤 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 硫酸ジネウム | クエン酸三ナトリウム | 無し | 無し | 無し | - | |
| | 表面処理剤 | スズリッ酸ナトリウム | スズリッ酸ナトリウム | 無し | 無し | 無し | スズリッ酸ナトリウム | スズリッ酸ナトリウム | スズリッ酸ナトリウム | スズリッ酸ナトリウム | 無し | 無し | 無し |

dx1 : 電子顕微鏡 (SEM) 観察による平均粒子径 (μm)
Sw1 : ユアサイオニクス社 (株) BET比表面積計NOVA 2000による測定
 α : 理学示差熱分析装置TAS-100による200~500℃の熱減量 (%)
 γ : JISK5101-1991 20.1 顔料測定方法測定の見かけ比容 (ml/g)

[0056]
[Table 2]

| | 実 施 例 | | | | | | | | 比 較 例 | | | |
|----------------------|-------|----|----|-----|-----|----|----|----|-------|---|---|---|
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 使用した粒子粉末 | a | b | c | c-1 | c-2 | d | e | f | g | h | i | j |
| SO ₂ の除去性 | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | △ | △ | × | △ |
| リサイクル性 | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ | ◎ | ◎ | ◎ |

[0057]

[Effect of the Invention] As above-stated, it is little, and the calcium carbonate for stack gas desulfurization of this invention is efficient, and its workability is [that it is hard to cause troubles such as being able to remove the sulfur oxide in exhaust gas, and making a hole in blinding, such as a tank and piping, and piping,] good.

[Translation done.]